

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY

Patent number: JP10233215
Publication date: 1998-09-02
Inventor: KARIRU AMIN
Applicant: JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
Classification:
- **international:** H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19970072571 19970217
Priority number(s):

Abstract of JP10233215

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain a positive electrode active material with little toxicity and at a low cost by using iron oxide having a tunnel structure which is capable of taking either of a tetragonal system or a monoclinic system which involves specific grating parameter.

SOLUTION: This compound has $\text{Fe}_1\text{-XMeXOOHCIZ}$ provided with tunnel structure having (2×2) channel, where Me represents Ni, Co, Zn, Cu, Al, Mg, Ca, B...; $0 \leq X \leq 1$, $0 \leq Z$. The grating parameter of a tetragonal system the phase has expressions: $a = 10.54 \pm 0.2 \text{ \AA}$, and $c = 3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$, whereas the grating parameter of a monoclinic system phase has expressions: $a = 10.60 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $b = 3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $c = 10.51 \pm 0.2 \text{ \AA}$, and $\beta = 90.22 \pm 2 \text{ deg.}$. Lithium can be contained in a large channel of (2×2) type. If Fe is replaced by the metal of Ni, Co, Zn, B or the like, repeated reversibility is improved. For adjustment of this material, only water is used for the hydrolysis processing of a material whose base material is iron chloride or iron.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233215

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平9-72571

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月17日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(72) 発明者 カリル アミン

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地

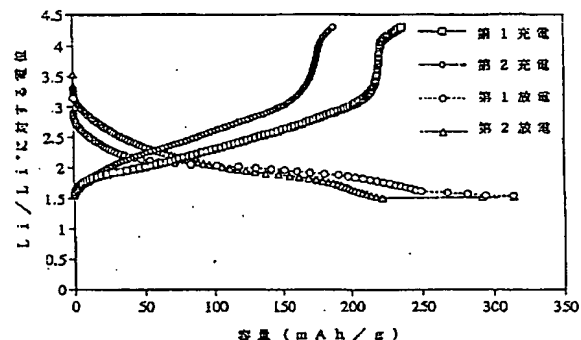
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】リチウム電池の正極活物質において、安価で毒性が少なくかつ電気化学的に活性の高い活物質を提供する。

【解決手段】 2×2 チャンネルを有するトンネル構造を備えた式 $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHCl}_z$ ($\text{Me}:\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{B} \cdots$) 及び ($0 \leq x \leq 1, z \leq 0.2$) である正極活物質とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(2×2)チャンネルを有するトンネル構造を備えた式 $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHC1}_z$ (Me: Ni、Co、Zn、Cu、Al、Mg、Ca、B・・・)及び(0≤X≤1、0≤Z)であることを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

【請求項2】前記構造が正方晶系構造又は単斜晶系構造のいずれか一方をとりうることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項3】前記正方晶系相の格子パラメータが $a=10.54\pm0.2\text{\AA}$ 、 $c=3.03\pm0.2\text{\AA}$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項4】前記単斜晶系相の格子パラメータが $a=10.60\pm0.2\text{\AA}$ 、 $b=3.03\pm0.2\text{\AA}$ 及び $c=10.51\pm0.2\text{\AA}$ 並びに $\beta=90.22\pm2^\circ$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項5】請求項1記載の正極活物質を備えたリチウム二次電池。

【請求項6】請求項5記載の正極活物質、電解質及びアノード材料(Li、Li合金、 Li_xSnO_2 、すべての種類の炭素材料)を備えた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池用正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 LiNiO_2 、 LiCoO_2 及び LiMn_2O_4 などの多種類の遷移金属酸化物は電気化学的に活性で、リチウムイオンの放出及び吸蔵時に高容量、高電圧及び高可逆性を示すことが見出された。これらの物質のいくつかは、電気器具、コンピュータ及び携帯電話用の小型電池に利用されてきた。しかしながら、大型電池向けには、こうした物質の毒性挙動並びに高価なコバルト及びニッケルの利用によるコスト高のために、その利用が非常に制限される。このため、大型電池の製造には、鉄化合物が非常に魅力的に思われる。なぜなら、鉄化合物は天然に大量に存在し、しかもCo及びNiと比較してコストがやすいからである。更に、リチウム鉄酸化物を基材とする電池の方が毒性が低く、安全性も高い。従って、電気化学的に活性なリチウム鉄酸化物材料を見出すべく、広範な研究が行われてきた。

【0003】これまでに LiFeO_2 の数種の結晶変態が提案された「J. Solid State Chem. 57(2)178(1985)」すなわち、NaCl型の無秩序構造の高温立方晶系、低温正方晶系(この構造の秩序型種)、及び立方晶系から正方晶系への変換の中間生成物である変化しやすい単斜晶系構造である。

【0004】菱面体晶系層構造もまた、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を用いる溶融イオン交換法に基づいて調整された「S

olid State Ionic 68(1994)279」。

【0005】その他の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの鉄酸化物についてもまた、その挿入電極としての利用可能性が研究された「Mat. Res. Bull. 16, 591(1981); Mat. Res. Bull. 17, 785(1982)」。

【0006】しかしながら、こうした鉄酸化物を基材とする材料はすべて、リチウムイオンと鉄イオンのサイズが類似していることに起因する。リチウム挿入時における鉄の置換など、多くの理由によって電気化学的に活性でないことが分かった。その他の理由としては、鉄を基材とするほとんどの化合物がリチウムの挿入時又は放出時の両方で分解を起こすために、完全に酸化された形態の FeO_2 を安定させるのが難しいことが挙げられる。更に最近になって、新しい($a_{\text{an}}\text{-FeOOH}$)化合物が電気化学的に活性な物質であるという提案がなされた「J. ELECTRO. Soc. 142, (1995)」。

非晶質構造を有するこの物質は、2.5ボルトでリチウムの挿入及び放出を行うことが可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はリチウム電池用正極活物質において、毒性が少なく安価な鉄酸化物の電気化学的活性を改良することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】リチウム電池用正極活物質において、第一の発明は、(2×2)チャンネルを有するトンネル構造を備えた式 $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHC1}_z$ (Me: Ni、Co、Zn、Cu、Al、Mg、Ca、B・・・)及び(0≤X≤1、0≤Z)であることを特徴とするものであり、第二の発明は、前記構造が正方晶系構造又は単斜晶系構造のいずれか一方をとりうることを特徴とするものであり、第三の発明は、前記正方晶系相の格子パラメータが $a=10.54\pm0.2\text{\AA}$ 、 $c=3.03\pm0.2\text{\AA}$ であることを特徴とするものであり、第四の発明は、前記単斜晶系相の格子パラメータが $a=10.60\pm0.2\text{\AA}$ 、 $b=3.03\pm0.2\text{\AA}$ 及び $c=10.51\pm0.2\text{\AA}$ 並びに $\beta=90.22\pm2^\circ$ であることを特徴とするものであり、第五の発明は、第一の発明の正極活物質を備えたリチウム二次電池であり、第六の発明は、第一の発明の正極活物質、電解質及びアノード材料(Li、Li合金、 Li_xSnO_2 、すべての種類の炭素材料)を備えた電池とすることである。

【0009】

【発明の実施の形態】

【実施例】次に、本発明を実施例及び図面を参照して説明するが本発明はこれらの例によって制限をうけるものではない。

【0010】本発明に係る $\beta\text{-FeOOH}$ を、以下に示

すように調整した。

【0011】最初に50gの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を70℃において2リットルの H_2O へ溶解し、約6～8時間ゆっくりと加水分解処理を施した。加水分解処理中にゆっくりと沈殿が生じ、反応終了時にはほとんどすべての鉄が沈殿した。この沈殿物を濾過し、洗浄後乾燥機中で60℃で乾燥させた。

【0012】図1は、本発明に従って得られた活物質のX線回折パターンを示している。本発明の $\beta\text{-FeOOH}$ のX線回折は、単位胞パラメータ $a=10.54 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 、 $c=3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$ を有する正方晶系構造、又は $a=10.60 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 、 $b=3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 、 $c=10.51 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.22 \pm 2^\circ$ を有する単斜晶系相のいずれか一方に帰属可能である。この場合、この構造を $\alpha\text{-MnO}_2$ で報告された構造と類似の図2で示すトンネル型構造とみなすことができる。

【0013】この構造には、挿入過程においてリチウムを収容することができる(2×2)型の大きなチャンネルが含まれている。水洗処理が困難なため、若干の塩素原子又は水分子がこうしたトンネルの内部に入り込んだままになる場合がある。

【0014】図3は、本発明の物質の最初の物質の2サイクルの充放電を示している。この試験は、電解質として $\text{LiClO}_4 + (2\text{EC} + 2\text{DMC} + \text{DEC})$ を使用するタイプのガラス電池で電流密度 0.05 A/Cm^2 において実施した。この電池は、正極(87%の本発明の活物質、5%カーボンブラック、8%PVDF)、リチウム対極及びリチウム照合電極を備えている。最初に、この電池を放電させて本発明の活物質のトンネル中へリチウムを挿入させ、次に充電させて挿入させたリチウム

を放出させる。第一サイクル目の放電では、この電池が2V付近に平坦域を呈し、均一1相反応を起こして250mAh/gを超える容量が得られる。第2サイクル目の放電中は、電池の電位は2.5～2V間でわずかに増加する。図4のサイクリックボルタモグラム曲線に示されるように、この物質は1.5V及び0.7Vに更に2つの平坦域を呈する。

【0015】更に、Ni、Co、Al、BなどのFe以外の金属でFeを置換すると、本発明の活物質の繰り返し可逆性が改良される傾向を示すことがわかった。

【0016】

【発明の効果】本発明は、高電圧及び300mAh/gを超える大容量を有する、リチウム電池で使用可能な鉄を基材とする新しい正極活物質に関する。この活物質は安価で無毒な鉄を基材とするので、小型及び大型のリチウム電池の両方を対象として、安価で効率の高い電池へ応用するうえで効果がある。

【0017】さらに、この物質の調整には、塩化鉄又は鉄を基材とするその他の物質の加水分解処理において水のみを使用するため、容易にかつ安価に調整することができ、工業的価値が極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

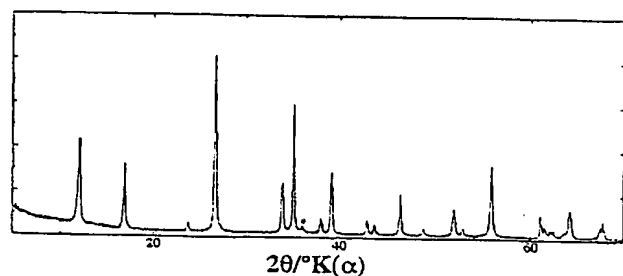
【図1】本発明の活物質のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明の活物質のトンネル構造の代表例を示す図である。

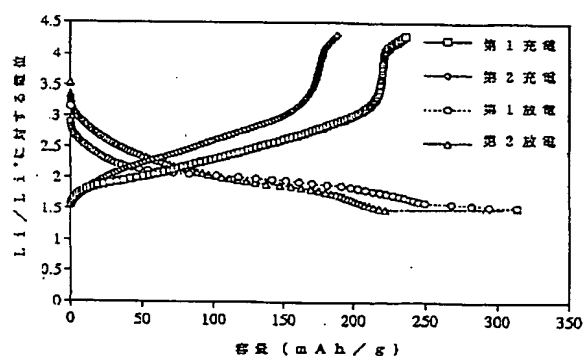
【図3】リチウム対極、リチウム照合電極及び本発明の活物質から作られた正極から成る電池の最初の2サイクルの充放電曲線を示す図である。

【図4】本発明の活物質のサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【図1】



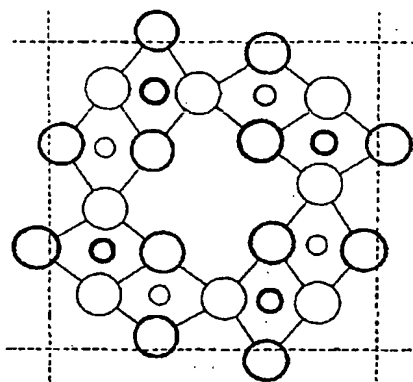
【図3】



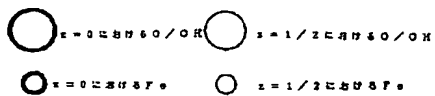
(4)

特開平10-233215

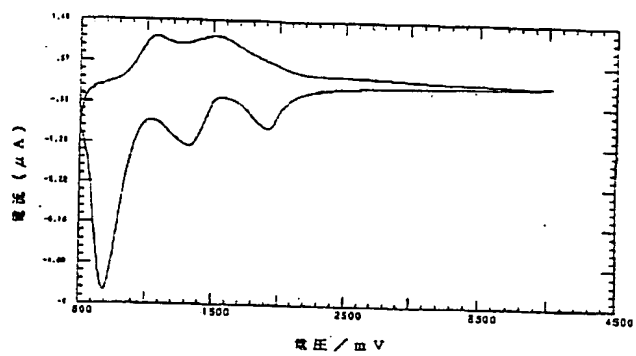
【図2】



(001) 上への投影図



【図4】



【外國語明細書】

1- Title :

"Positive active material for lithium batteries"

2- CLAIMS:

The following are claimed:

- 1- A positive active material of formula $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHCl}_z$ (Me: Ni, Co, Zn, Cu, Al, Mg, Ca, B) and ($0 \leq x \leq 1$, $z \leq 0.2$) having tunnel structure comprising large (2x2) channels
- 2- A positive active material in accordance with claim 1 in which the structure could be either a tetragonal one or a monoclinic one.
- 3- A positive active material in accordance with claim 1 in which the unit cell parameters of the Tetragonal phase are $a = 10.54 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $c = 3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$

4-A positive active material in accordance with claim 1 in which the unit cell parameters of the monoclinic phase are $a=10.60\pm0.2\text{\AA}$, $b=3.03\pm0.2\text{\AA}$ and $c=10.51\pm0.2\text{\AA}$ and $\beta=90.22^\circ\pm2^\circ$

5- An electrode comprises a material in accordance with claim 1 which could be used as a positive active material for secondary lithium batteries

6- A cell comprising a positive active material in accordance with claim 5, an electrolyte and an anode material which could be Li, Li-alloy, Li_xSnO_2 , all kind of carbon materials.

3- Detailed Description of Invention

3-1 Description of previous work

Various kind of transition metal oxides such as LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 have been found to be electrochemically active with large capacities, high voltage and high reversibility when extracting and intercalating lithium ions. Some of these materials have found applications in small scale batteries for electric appliances, computers and portable phones. However, for large scale batteries, the use of these materials are very limited due to their toxic behaviour and the big cost

}

involving the use of expensive cobalt and nickel. For this reason, iron compounds seems to be very attractive for the production of large scale batteries because of its large natural abundance and cheap cost when compared to Co and Ni. In addition, the battery based on the Lithium iron oxide will be less toxic and more safe. Therefore, extensive works have been carried out to find electrochemically active lithium iron oxide materials. So far, several crystalline modification of LiFeO_2 has been proposed [J. Solid State Chem. 57(2), 178 (1985)], high temperature cubic with a disordered structure of NaCl type, low temperature tetragonal (an ordered version of this structure), and the metastable monoclinic structure which is an intermediate product of the transformation of cubic into tetragonal. The rhombohedral layer structure was also prepared based on the molten ion exchange process with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [Solid State Ionic 68 (1994) 279]. Other iron oxides such as $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 , have also been study for their potential as insertion electrode [Mat. Res. Bull., 16, 591 (1981); Mat. Res. Bull. 21, 583 (1986), Mat. Res. Bull. 17, 785 (1982)]. However, all these iron oxides based materials were found not be electrochemically active because of many reason such as the displacement of iron during the insertion of lithium since lithium ions and iron ions has similar sizes. Others reasons are that some iron based compound decompose

during both the insertion or deinsertion of lithium making it difficult to stabilise the fully oxidised form FeO_2 . More recently, a new (a_{an} - FeOOH) compound was proposed as an electrochemically active material [J. Electro. Soc. 142, (1995) 360]. This material which has an amorphous structure could intercalate and extract lithium at 2.5 Volts.

3-2 Summary of the invention

The invention relates to material $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHCl}_z$ (Me: Mn, Ni, Zn, Co, Al, Ca, Mg, B. ...) ($0 \leq x \leq 1$, $z \leq 0.2$) which could be used as positive active material for high voltage lithium ion batteries.

According to the invention, $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHCl}_z$ (Me: Mn, Ni, Zn, Co, Al, Ca, Mg, B. ...) ($0 \leq x \leq 1$, $z \leq 0.2$) material presents a tunnel structure with large (2x2) channels. In this case, no displacement of the lithium to the iron site, as it is the case of most LiFeO_2 , could occur since the material has large tunnel which can accommodate easily the lithium in a reversible manner.

3-3 Description of the invention

The invention will now be described, by way of non limiting illustrative examples, with reference to experiment which the applicant has conducted and with reference to the accompanying figures.

EXAMPLE-1

β -FeOOH in accordance of the present invention was prepared as follow:

50g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was first dissolved in 2 litre of H_2O at 70°C and was subjected to a slow hydrolysis process for about 6 to 8 hours. During the hydrolysis process, a slow precipitation takes place and at the end of reaction almost all iron was precipitated. The precipitate was filtered washed extensively with water and then dried at 60°C in an oven.

Fig.1 shows the X-ray diffraction pattern obtained according to the present invention. The X-ray diffraction of β -FeOOH of the present invention could be indexed either as a tetragonal structure a unit cell parameters of $a = 10.54 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $c = 3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$, or as a monoclinic phase with $a = 10.60 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $b = 3.03 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $c = 10.51 \pm 0.2 \text{ \AA}$, $\beta = 90.22^\circ \pm 2^\circ$. In this case, this structure can be described as a tunnel type structure (Fig. 2) similar to that reported in αMnO_2 . It comprises large channels of type (2x2) where lithium can be accommodated during the intercalation process. Because of the difficulty of the washing process, some small amount of chlorine atoms or water molecules may remains located inside these tunnels.

Fig 3 shows the charge and discharge of the two first cycle of the material of the present invention. The test was conducted in glass cell

type using LiClO_4 + (2EC+2DMC+DEC) as electrolyte at a current density of $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$. The cell comprises a positive electrode (87% of the active material of the present invention, 5% carbon black, 8% PVDF), a lithium counter and a lithium reference. First the cell was discharged to intercalate lithium in the tunnel of the material of the present invention and then charged to extract them. At the first discharge, The cell shows a plateau at around 2V with homogeneous one phase reaction and capacity of over 250mAh/g . During the second discharge, the potential of the cell increases slightly between 2.5 and 2V. This material exhibit two more plateau at 1.5V and 0.7 V as shown in the cyclic voltammogram curve (Fig. 4).

Furthermore, it was found that the substitution of Fe with other metal transition such as Ni, Co, Al, B tends to improve the cyclic reversibility of the material of the present invention.

3-4 Merits of the invention

The invention relates to a new iron based positive active material with high voltage and large capacity of over 300mAh/g which could be used in a lithium ion battery system. The fact that this material is based on cheap and non toxic iron make it very attractive for application in cheap and high effective batteries for both small scale (electric

appliances) and large scale (EV) batteries. Furthermore, the preparation of this material is very easy and cheap since it involve the use of only water in the hydrolysis process of iron chloride or other iron based materials.

4- Brief Description of Drawing

Fig. 1 shows the X-ray diffraction pattern of the material of the present invention

Fig. 2 shows the representation of the tunnel structure of the material of the present invention

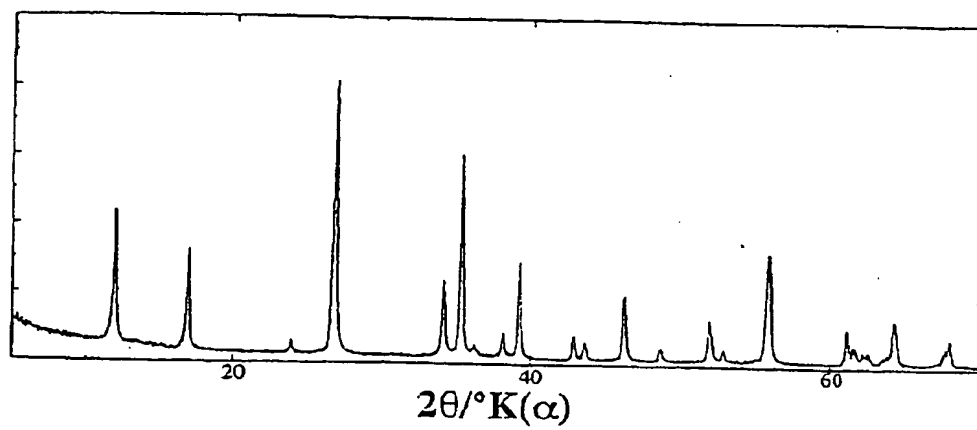
Fig. 3 shows the charge and discharge curves of the first two cycles of a cell made of lithium counter, lithium reference and a positive electrode made of the active material of the present invention

Fig. 4 shows the cyclic volatommogram of the material of the present invention. (Scan rate was 3mV/min)

(12)

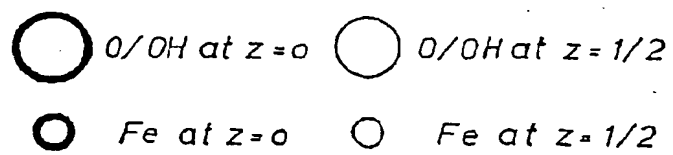
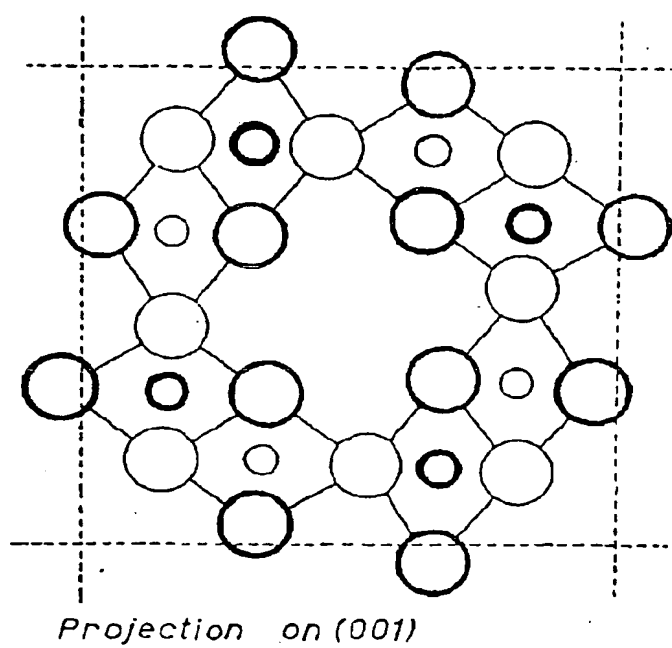
特開平10-233215

【図1】

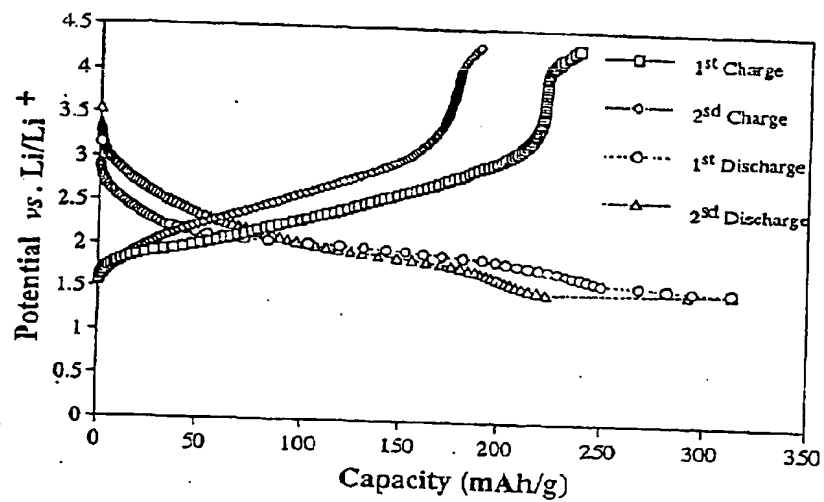


ページ (2)

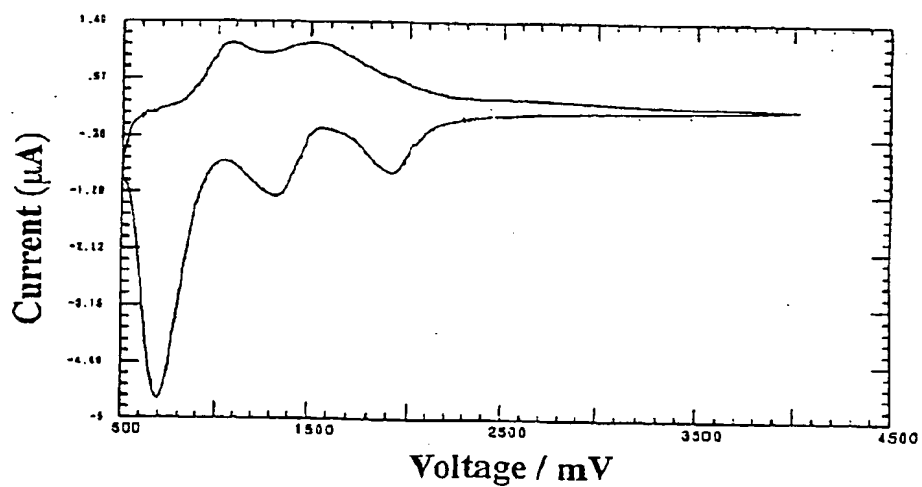
【図2】



【図3】



【図4】



1-Abstract

The invention describes a positive active material $\beta\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{OOHCl}_z$ (Me: Ni, Co, Zn, Cu, Al, Mg, Ca, B) and ($0 \leq x \leq 1$, $z \leq 0.2$) having tunnel structure comprising large (2x2) channels which could be used in the lithium secondary batteries

2-Representative Drawing

Fig. 3